⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　平3-229870

⑤Int.Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号
C 23 C 14/54		9046-4K
14/34		9046-4K
14/50		9046-4K※

⑬公開　平成3年(1991)10月11日

審査請求　有　請求項の数 25　(全23頁)

⑭発明の名称　平面及び非平面の支持体上に光学的な性能を有する薄いフィルムを付着させる方法

18 July 1989

⑳特　願　平2-190360

㉒出　願　平2(1990)7月18日

優先権主張　㉜1989年7月18日㉝米国(US)㉑381606

㉒発明者　ポール エム レフエツブル　アメリカ合衆国 カリフオルニア州 95401 サンタ ローザ イースト シロー ロード 133

㉑出願人　オプチカル コーテイング ラボラトリー インコーポレーテツド　アメリカ合衆国 カリフオルニア州 95401 サンタ ローザ ノースポイント パークウエイ 2789

㉔代理人　弁理士 中村 稔　外8名

最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明　細　書

1. 発明の名称　平面及び非平面の支持体上に光学的な性能を有する薄いフィルムを付着させる方法

2. 特許請求の範囲

(1) 円筒状キャリヤー上で支持体を回転させ、かつ前記キャリヤーの周囲に沿った選択した位置において断面の厚さを制御した物質の薄い塗膜を前記支持体上にスパッター付着させ、選択した雰囲気で前記物質を化学的に反応させて前記支持体上に選択した薄いフィルムを形成することを含む、支持体上に薄いフィルムを形成する方法。

(2) 曲面の支持体を提供し、かつ平坦な支持体上に形成されるものと等価な光学的性質を有する薄い塗膜を前記曲面の支持体上に形成することを含む光学的性質を有する薄いフィルム塗膜の形成方法。

(3) 前記塗膜が金属酸化物、金属窒化物及びその他の反応した金属化合物から選択される請求項(2)記載の方法。

(4) 曲面の支持体を提供し、約100乃至150Å／秒の瞬間的な速度で前記曲面の支持体上に薄い金属塗膜を付着させ、かつ平坦な支持体上に形成されるものと等価な光学的性質を有する酸化物に金属を変換することを含む光学的性質を有する薄いフィルム塗膜の形成方法。

(5) 曲がった経路に沿って支持体を回転させ、付着させる物質の塗膜の断面の厚さを制御するために以下のパラメータ：系全体の圧力、スパッターされた物質の動力学的エネルギー、スパッターされた物質の質量、スパッター付着プロセスに用いられる作業ガスの質量、ターゲット及び支持体間距離及び支持体の形状の偏心率のうちの少くとも一を制御して前記支持体上に薄い塗膜をスパッター付着させることを含む支持体上に断面の厚さの制御された薄いフィルムを形成する方法。

(6) 均一な厚さを得るために前記選択したパラメータを制御する請求項(5)記載の方法。

(7) 前記支持体が凸面である請求項(6)記載の方法。

(8) 前記支持体が円筒状である請求項(7)記載の方法。

(9) 前記支持体が球状である請求項(8)記載の方法。

(10)前記支持体が管状である請求項(8)記載の方法。

(11)制御した不均一な厚さを得るために前記選択したパラメータを制御する請求項(5)記載の方法。

(12)前記支持体が凹面である請求項(11)記載の方法。

(13)薄いフィルムを形成するために選択した雰囲気で回転する支持体に付着させた物質を反応させることを更に含む請求項(5)記載の方法。

(14)均一な厚さを得るために前記選択したパラメータを制御する請求項(13)記載の方法。

(15)前記支持体が凸面である請求項(14)記載の方法。

(16)制御した不均一な厚さの断面を得るために前記選択したパラメータを制御する請求項(5)記載の方法。

(17)前記支持体が凹面である請求項(16)記載の方法。

(18)前記支持体がターゲットを通りすぎて回転する間、ターゲット及び支持体間距離に反比例するようにターゲットの電力を変化させることによりフィルムの断面の厚さを制御する請求項(13)記載の方法。

(19)前記支持体が凸面である請求項(18)記載の方法。

(20)前記支持体が凹面である請求項(18)記載の方法。

(21)前記薄いフィルムが酸化物、窒化物、水素化物、含炭素化合物及び合金及びそれらの複合材料から選択される請求項(15)記載の方法。

(22)前記薄いフィルムが金属酸化物である請求項(15)記載の方法。

(23)前記支持体が凹面である請求項(15)記載の方法。

(24)前記薄いフィルムが酸化物、窒化物、水素化物、含炭素化合物及び合金及びそれらの複合材料から選択される請求項(23)記載の方法。

(25)前記薄いフィルムが金属酸化物である請求項(24)記載の方法。

3.発明の詳細な説明

本出願は、1988年2月8日に出願された"磁電管スパッター装置及び方法(MAGNETRON SPUTTERING APPARATUS AND PROCESS)"という名称の特許願第154,177号の部分継続特許願である。

本発明は、超耐熱性の金属及び/又は酸化物、窒化物、水素化物、炭化物及びその他の化合物、混合物、溶液及びそのような金属の合金のような薄いフィルムを高速で均一に付着及び形成するための方法及び装置、及び複合フィルムの付着及び形成に関する。そのようなフィルムは断面の厚さが制御され、平面及び非平面、凹面及び凸面の支持体上に形成される。

本明細書において使用される"断面の厚さが制御された(controlled thickness protile)"という用語は、所望の光学的性質を成就するために中心から端部へ湾曲した支持体上に形成された薄いフィルムの断面の厚さを要求どおりに製造することを言及する。用語は制御された一定でない厚さ及び一定の厚さを含む。

円筒状及び凹面の反射鏡のような非平面の支持体上に光学的性質を有する薄いフィルムを付着させることは非常に望ましい。しかしながら、我々が"造形した（shaped）"（すなわち、非平面、凸面又は凹面）支持体と称すべきものの上に耐久性のある、高品質でかつ均一の厚さの薄いフィルムを付着させることは困難である。特に、従来の蒸発法により斜めの入射角で付着させた塗膜は軟質で充填が不十分な傾向があるため、屈折率は低くフィルムの耐久性は不十分である。

そのような系において付着角を限定するためにはマスキングを使用することもある。第１６図参照。しかしながら、マスキングは複雑な室内工具を必要とし、そのような系の効率を制限してしまう。

薄いフィルムは熱的に蒸発させた物質のガススパッターにより種々の半球状及び／又は放物形状の支持体上に形成されてきた。技術の工業上の応用例には、第１５Ａ図及び第１５Ｂ図に描かれているような歯科用及び外科用の鏡及びＭ－１６常温成形（cold）鏡が含まれる。しかしながら、ZnS／MgF₂のような金属酸化物ではない塗布材料が、熱的蒸発ガススパッター法に選択される材料であると考えられる。金属酸化物は、この方法を用いて形成された場合フィルムの耐久性及び付着速度が低下すると共に屈折率が低下するので更に層を必要とする。

前述のように先行技術には限界があるため、通常斜めの入射角付着により生ずる問題がなく、支持体マスキングを用いることなく、かつ耐久性及び熱安定性のような関連する利点を有して、造形された非平面の支持体上に金属酸化物及びその他の前述の材料のような材料の薄いフィルムを付着させる方法を提供することが本発明の一つの主な目的である。

非平面の支持体上に高速で、非常に耐久性のある均一で光学的性質を有する薄いフィルム塗膜を形成することももう一つの関連した目的である。

最適な光学的性能を提供するために所望の均一又は不均一の厚さの前述のような塗膜を形成することも更に別の関連した目的である。

一面においては、本発明及び先行技術間の基本的な違いは、本発明においては付着及び反応が可動支持体キャリヤーの周囲に隣接する長くて狭い軸方向のゾーンで成されるということである。この面によれば、本発明の反応は、比較的低圧の領域により金属付着ゾーンとは物理的に離隔された長くて狭いゾーン中で反応性ガスの高い圧力下非常に有効な方法で強力プラズマにより成される。酸素又はその他の反応性ガスから強い反応性プラズマを発生させるためのキャリヤーの周囲に隣接する長くて一様な高強度イオン束を生ずるように配置された線状磁電管又は適するように構成されたイオンガンのような反応性イオン源の使用により、高圧反応性の容積は実質的に高エネルギーガス種を含み、反応に必要な時間を非常に短縮させる。従って、この技術の別の利点は、技術が酸素のような反応性ガスに限定されないということである。むしろ、化合物は窒素、水素、気体状の炭素の酸化物等のような反応性の低い気体種を用いて窒化物、水素化物、炭化物等に形成される。本発明は先行技術の前述の欠点を全て克服する上に、かなりの付着速度の増大が複数の位置（ステーション）の使用により実現しうるという利点を提供する。得られる反応性ガスの圧力及び付着速度は、先行技術の装置を用いて実際に得られる付着速度より十分上である。曲面の支持体もぴったりしたじゃま板の必要性がないため塗布されうる。

この用途において、本発明及び先行技術間の基本的な違いの実際的な価値をきわだたせる用途の実施例を提供する。

超耐熱性金属塗膜及び金属酸化物塗膜のような光学的特性を有する誘電性塗膜を含む薄いフィルム塗膜を形成する今日好ましい方法においては、支持体が回転円筒状ドラムキャリヤー又は回転遊星歯車キャリヤー上に設けられている円筒状加工配置を用いる。支持体は、(1)珪素、タンタル等を付着させるための金属付着様式で作業する少くとも１個のスパッター装置（たとえば、平面磁電管又はＣＭＡＧ回転磁電管）、及び(2)反応性プラズ

マ様式で作業する平面磁電管のような好ましくは1個以上の同様な装置、又は酸素又は限定するわけではないが窒素、水素又は気体状の炭素の酸化物を含むその他の反応性ガスを用いて反応性の強いプラズマを発生させるためのキャリヤーの周囲に隣接する長くて均一な高強度のイオン束を製造するように構成されたイオンガン又はその他のイオン源を交互に含む一組の加工ステーションを通過させる。装置は完全に物理的に分離した付着及び反応のためのゾーンを提供する。同様な磁電管陰極を用いる場合には、一方は比較的低い分圧の反応性ガス（たとえば酸素）を用いて金属付着様式を提供するように作業させ、もう一方は比較的高い分圧で酸化等のための反応性の強いプラズマを発生させるように作業させる。

支持体及び陰極はドラムの内側又は外側（又は双方）に位置しうる。また、装置は付着速度及び形成される材料の数を増大させるために各組の加工ステーションに複数個の陰極／イオンガンを使用しうるという点で評価しうる。種々の加工ステーション装置は室内に設けることができ、付着及び、たとえば異なる金属の酸化のために別々に、連続して又は同時に作業しうる。一実施例としては、4つのステーションが選択的に設けられており、Ta_2O_5 及びSiO_2の層を交互に迅速に形成するためにタンタルの付着、酸化、珪素の付着及び酸化を順に実施するように作業する。

本発明の方法においては、付着陰極の電力及び支持体の回転又は並進の速度間の関係が要求どおりにできるので、通過するたびに一層以上の原子層の付着が得られる。更にその他の材料の陰極を追加し、各陰極への電力を調整することにより所望の割合で効果的に合金が創造されうる。たとえば、陰極への相対電力を調整するだけで、広い面積にわたってNi及びCrの陰極から所望の割合でNiCrを形成しうる。酸化ステーションを追加することにより、超伝導が知られているバリウム銅イットリウムのような錯酸化物を形成しうる。

スパッター付着ステーション及び反応性プラズマステーションを組合せた本発明のスパッター系において使用する円筒状の回転体は大量の平面及び曲面部品上に光学的性能を有する塗膜を迅速かつ均一に付着させる。皿又は多角形のような部品は二重回転遊星歯車装置を組込むことによりその周囲全体のまわりに均一に塗布されうる。更に、ランプのガラスカバーのような複雑な形状の上にも均一な塗膜を付着させうる。多数の支持体／大きなドラムの表面積に付着層及び熱が広がるような所与の電力で高速付着速度を提供する金属様式の付着の効率が平坦なプラスチック及びその他の低融点材料上に高速で塗膜を形成しうるような速い付着速度及び低い支持体の加熱の独特な組合せを提供する。

比較のための基準を提供すると、本発明の方法ではTa_2O_5 に関しては約１００乃至１５０Å／秒、SiO_2に関しては約１００Å／秒の瞬時形成速度を提供するが、従来のＤＣ反応性オキシドスパッター法ではターゲットからの酸化速度は１０Å／秒以下である。

一特定面においては、本発明は球状、曲面状及び非均一の自由な形状の支持体上に均一又は変化した厚さの制御された厚さの断面を有する耐久性のある高品質塗膜を再現性よく形成するために制御されたプロセスパラメータを用いることにより先行技術のそのような支持体上への多層及び単層の薄いフィルムの真空付着に伴なう多くの困難を除去する。曲面及び平面上に制御された付着を成就する際の困難を克服するためには、すでに種々の技術が試みに用いられている。

たとえば、均一の問題の解決には、二重又は三重の支持体の回転及び付着物質の雲を"散乱させる"ための不活性ガスの導入の組合せが試みられた。蒸気の発生速度を低速領域にあわすためには蒸気発生の多い領域を保護するマスキング技術を使用した。曲面上の斜めの入射付着に伴なう耐久性の問題はそのような領域をマスキングすることにより除去した。

しかしながら、これらの散乱及びマスキングによる方法は困難を伴なう。前述のように、散乱は、耐摩耗性及び耐熱性の不十分な軟質塗膜を生成す

る ZnS/MgF_2のような材料に主として用いられる。金属酸化物のような硬質塗膜材料は、ガス散乱蒸発法により製造された場合加熱されたときに屈折率が低下し、フィルムの耐久性が不十分となる。マスキングは、特に曲面及び球のような複雑な曲面については塗布用の室内工具の複雑さが増し、付着速度が低下する。

前述のように、本発明は単純な軸方向回転運動及び高速反応性スパッタースキームを用いることによりこれらの問題を克服する。軸方向の回転により赤道方向の軸に沿って均一性が得られ、スパッターに伴なう高圧により極性の均一性のためのガス散乱効果が提供される。スパッターされた原子の高エネルギーはガス散乱の加熱効果を克服するのに十分であり、その結果良好な耐久性を示す金属酸化物のような物質のフィルムを形成する。高速は、球のような（限定するわけではない）支持体が高速金属スパッターゾーン及びエネルギーの高い反応性プラズマを交互に通過して回転する前述のような独特な反応性スパッタースキームを用いることにより成しうる。この円筒状のものの回転及びスパッター付着及び反応技術（現在では、平面磁電管及び反応性プラズマ技術）の組合せにより望ましい結果が得られる。大きな表面積及び／又は多数の平面又は球面又はその他の、複雑な屈曲に形成された及び／又は低融点材料から形成された自由な支持体を含む支持体上に高速で制御された厚さに付着された再現性のある非常に耐久性の光学的な薄いフィルム塗膜が提供される。

本発明に関して本明細書において使用されている“断面の厚さが制御された（controlled thickness profile）”又は“均一性の制御された（Controlled uniformity）”のような句は、平面又は曲面上に精確に一定の厚さの塗膜を付着させる能力ばかりではなく、分光性能のような所望の設計の目的を成就するために曲面に沿って付着させた塗膜の厚さを制御して変化させる能力も意味することは強調されるべきである。高い入射角においては短波長にシフトすることが光学的な薄いフィルムの固有の性質であるため、また造形された支持体の表面には種々の入射角が存在するため、塗膜は反射鏡の表面上で分光性能の釣り合がとれるように要求どおりに製造されるべきである。たとえば、第１５Ａ図及び第１５Ｂ図に模式的に描かれているＭＲ－１６反射の場合には、反射鏡の中心における入射角は約１０°であるが、反射鏡の端部における入射角は５３°程度の大きさである。均一な薄いフィルムは（１０°の入射角に対して）短波長側に約５％光学的厚さをシフトさせるであろう。本発明の方法を用いると、ＭＲ－１６反射鏡上の厚さを均一にすることができるし、分光性能の釣合のためにまた投光を均一にするために中心より端部の方が約５％厚い塗膜を製造することもできる。

一面においては、本発明は限定するわけではないがSiO_2、TiO_2及びTa_2O_5のような物質の単層又は多層光学フィルムを高速で形成しうるスパッター付着系を提供するために分圧分離組織において作業する線状ＤＣ磁電管スパッター陰極及び回転円筒状加工物輸送機関を組合せる。この組合せは、以前線状磁電管スパッター及び回転加工物輸送機関が不適合で、分圧分離を施行するには（先行技術に示されるように）困難が伴なったけれども成就された。

第１図及び第２図は、それぞれ本発明の磁電管増大真空スパッター系の単一回転実施例の単純化模式的透視図及び横断面図である。図示されたスパッター系１０は真空加工室を形成するハウジング１１を含み、第２図に示される適する真空ポンプ系１２に結合している。真空ポンプ系には、排気口１３により真空室の排気を行うために低温ポンプ又はその他の適する真空ポンプ又はそれらの組合せが含まれる。系１０にはまた軸１６のまわりを回転するように取付けられ、種々の形状及び寸法の支持体１５の取付に適合する円筒状の側面を有するケージ様ドラム１４も含まれる。支持体１５は、ドラムの外周のまわりに離隔して位置するスパッターステーションに外面が面するように、又はドラムの内周に沿って離隔して位置するスパッターステーションに内面が面するようにドラム

１４上に直接取付けることができる。

あるいは、第３図に示されるように、系１０はドラム１４と結合して、あるいはその代わりとして一以上の二重回転運動取付装置２５を含んでもよい。示される遊星歯車装置は、単独又は単一回転支持体固定位置１５と組合せてドラム上に提供しうる。遊星歯車装置は、管１８のような部品に二重回転運動を付与するように取付けられている。遊星歯車装置系２５は、軸１６により駆動される太陽歯車１９を含みうる。単独又は輪歯車（図示せず）と結合して、太陽歯車１９は関連した遊星歯車２１をそれ自身の回転軸線２１Ａ並びに太陽歯車の回転軸線１６Ａのまわりに回転させる。図示された実施例においては、遊星歯車２１は、軸線２２Ａのまわりを回転させるために軸に取付けられている一列の歯車２２と作業するように連結している。管１８が軸線２２Ａのまわりの遊星歯車支持軸に取付けられ共に回転する。この遊星歯車取付装置の結果、軸線１６Ａのまわりの可逆性路１６Ｂに沿ってドラム１４及び太陽歯車１９が回転すると、軸線２１Ａのまわりの路２１Ｂに沿って遊星歯車２１が回転し、この回転は歯車の列により軸線２２Ａのまわりの路１８Ｂに沿って管１８を交互に回転させる。太陽歯車１９及び遊星歯車２１の二重回転運動が全周のまわりに均一に位置する管のような部品を堆布する能力を増大させる。

更に、第１図乃至第３図によれば、図示された実施例においては一般的に参照番号３０で示される複数個の磁電管増大スパッター装置がドラム１４の外周のまわりに位置する。一実施例においては、珪素のような物質を付着させるのに２６で示されるステーションを用い、一方ステーション２７はタンタルのような別の物質を付着させ、ステーション２８は酸素のようなガスを支持体と反応させて付着した金属層（単層又は多層）を酸化物に変換させるのに用いる。このようにして、ドラム１４を回転させかつスパッター及び反応ステーション２６、２７及び２８を選択的に作業させることにより、金属及び／又はそれらの酸化物を実質的にいかなる望ましい組合せであっても選択的に支持体上に形成しうる。たとえば、ドラム１４を回転させ、連続的に陰極２８を作業させながら陰極２６及び２７を連続して活性化することにより、系１０は数原子の厚さの珪素層を形成して珪素をSiO_2に酸化し、次いで数原子の厚さのタンタル層を付着させてタンタルをTa_2O_5に酸化させることができる。この順序は、精確に厚さの制御されたSiO_2及びTa_2O_5の層の複合光学塗膜を形成する必要に応じて繰返したり変えたりしうる。アルゴンを酸素に変えることにより、位置２８のステーションと同様な酸化ステーション３０に付着ステーション２６及び２７と同様な平面磁電管陰極を使用しうることは注目すべきである。第６図及び第７図に示されるイオンガン又は線状磁電管イオン源のような反応性イオン化プラズマを発生させうるその他のイオン源、又は必要な反応性ＤＣ又はＲＦプラズマを発生させるその他の装置も使用しうる。

第４図及び第５図は、バクテク（VacTec）又はその他の供給源から市販されており、第１図及び第２図に示されるステーション２６及び２７、及び任意に２８で使用されうるＤＣ磁電管スパッター装置３０の一種を示す。スパッター装置３０は陰極３１を取付け、シャッター（図示せず）により選択的に閉じられる開口３６を有する正面の反応性ガスじゃま板３２を形成するハウジングを含む。陰極３１は、陽極ポテンシャル（通常接地）であるじゃま板３２に対して陰極にたとえば－４００乃至－６００Ｖの電圧を供給するため電力供給源３３と連結している。ターゲット３４の表面に沿って供給された電場に垂直に長方形の走路形状の磁場Ｂを供給するために陰極内には永久磁石（図示せず）が取付けられている。マニホールド管３７がターゲット３４に隣接して位置し、酸素のような反応性ガス又はアルゴンのような不活性作業ガスをじゃま板３２及びターゲット３４により郭成されるスパッター室に供給するためにガス源と連結している。装置は、入口３８を経て供給され出口（図示せず）に循環している水によ

り冷却される。個々のスパッター装置３０内のじゃま板３２は第１図及び第２図の加工室１０全体を、異なるガス雰囲気及び／又はガス分圧が確立しうるように各スパッター装置において異なる領域又は副室に効果的に分割する。反応性及び非反応性ガスの領域間の分離を改良するために一以上の追加のポンプを設置しうる改良が容易に施行されうるであろう。

スパッターステーション２６及び／又は２７において線状磁電管スパッター装置３０を用い、反応ステーション２８において以下に記載する第６図及び第７図のイオン源４０のような異なる種類の装置を用いると酸化物のような化合物誘電性フィルムが形成されうる。あるいは、スパッターステーション２６及び／又は２７及び反応ステーション２８において少くとも２つのじゃま板の付いた線状磁電管スパッター装置３０を使用しうる。いずれの場合も、スパッター装置及びイオン源装置は異なる分圧組織又は室領域に密閉され、その間を支持体が連続的に回転するドラムにより交互に移動する。じゃま板付磁電管陰極３０をスパッター及び酸化の両方のために使用する場合には、珪素又はタンタルのような選択された金属をスパッターするために設計されたターゲットを用い室１０内の酸素中で比較的高電力密度で陰極を作業させる。しかしながら、金属の付着のためにステーション２６及び２７において使用されるじゃま板分離磁電管陰極は、金属様式で作業させ、その結果高速度で金属を付着させるための反応性ガス（酸素）の低い分圧環境で作業する。低い酸素分圧は、アルゴンのような不活性作業ガスをマニホールド３７により室内に流入させることにより供給される。その他の種類のじゃま板付磁電管陰極２８は比較的高い反応性ガス分圧で作業させ、スパッターは非常に低速度で金属を付着させるが、非常に高速度で金属を酸化する。比較的低速のターゲットは全付着速度をほとんど増さないので、制御に影響を及ぼさないが、室内の酸素を容易に生長する薄いフィルムと反応させる非常に反応性のプラズマを製造し、その結果、比較的低い室内酸素の分圧の使用を許容し、このことが陰極の安定性及び速度を増大させる。この反応性スパッター法は高速度で付着され、十分に酸化されかつ光学的性能の良好な反復性の薄いフィルムを提供する。

第６図及び第７図は、第１図及び第２図の反応ステーション２８において望ましい狭くて長い反応ゾーンを提供するために使用しうる線状磁電管イオン源４０の現在好ましい実施例を示す。線状磁電管イオン源４０は、別々のープラズマにおいて反応性ガスからイオンを発生させるためにスパッターするプラズマと共に電子を用いる。これらのイオンは支持体上のスパッター付着物質に衝撃を与え、スパッターされた物質の化合物を形成する。イオン源４０は第４図及び第５図に示されている陰極集成体３１及びハウジング３２を使用しうる（明瞭のために、第６図及び第７図においてはハウジング３２は削除されている）。線状磁電管イオン源としての使用に適合するように、直接冷却された陰極３１には、陰極本体中の水循環流路４５をシールするためにターゲット３４の代わりに非磁性ステンレンス鋼のカバープレート４３を断熱的に取付けるために正面にＯリング４１及びねじ穴４２を含む。前述のように、陰極３１にはまたプレート４３を陰極に組合せたときにプレートに沿って長方形の〝走路〟形状４４の磁場Ｂを提供する永久磁石（図示せず）が組込まれている。

イオン源４０は、回転しうる支持体キャリヤー１４の周囲に隣接して、その長さ方向すなわち軸線４０Ｌが第１図のキャリヤー１４の軸線１６Ａと平行で、その幅すなわち短い軸線４０Ｗが第３図のキャリヤーの円周及び回転方向１６Ｂと平行に取付けられている。

非磁性プレートに取付けられている柱４７の上に、磁電管走路４４の長い方の両側に沿って一対のステンレス鋼棒状陽極４６－４６が取付けられている。陽極４６は、第７図に示されるように棒状陽極４６中の穴４９へ延在する比較的小さな部分及びステンレス鋼プレート４３から陽極を精確

に隔離させるのに役だつ大きな底部分を有する段付隔離がいし４８により柱４７及びプレート４３から絶縁されている。取付のために柱４７が隔離がいし４８及び棒状陽極４６中の穴４９に挿入され、ナット５１により固着される。

各陽極４６は、磁電管走路４４の長い方の辺よりわずかに短いまっすぐな棒である。各陽極の曲がった、一般的には円筒状の外側表面５２は、第７図の磁場線Ｂの形状と密接に適合する。陽極４６はリード線５３により、たとえば＋５０乃至１４０ボルトバイアスに数アンペアの電流を供給しうる従来の電力供給源５４に連結している。好ましくは、リード線をプラズマから隔離し、リード線で放電するのを妨げるためにハウジング内のリード線５３に沿って絶縁ビード５６（又はその他の適する絶縁材）を取付ける。典型的な作業は、呼称寸法が２０インチ（５０.８cm）の長さの磁電管陰極で２乃至４アンペア及び１００乃至１２０ボルトである。

前述のように、線状磁電管イオン源４０の取付位置すなわちステーションはスパッター領域２６又は２７の外側であるが関連するプラズマの内部であり、このものは実質的に真空スパッター室に延在している。作業においては、ステンレス鋼の棒状陽極４６を陰極３１及びステンレス鋼のプレート４３（これらは系において接地されており、周囲のプラズマ中の電子に関して大きい正のポテンシャルを有する）と比較してたとえば１００乃至１２０ボルトの正のＤＣ電圧に保持するために電力供給源５４を用いる。第７図に最も明らかに示されるように、陽極の曲がった表面５２が磁場線Ｂに実質的に垂直な電場線Ｅを提供する。関連するプラズマ中の電子は正の陽極４６に向けて加速され、磁電管の走路に沿って得られたＥ×Ｂの場により捕捉又は閉じこめられ、隣接する入口マニホールド５７より供給される反応体ガスとの衝突の確率が非常に増大することにより、走路の形状４４により郭成された強いプラズマが発生する。強いプラズマは、陽極及びバックグラウンドのプラズマ間に存在するポテンシャル勾配により陽極４６から加速される反応体ガスから多くのイオンを発生させ支持体に対して反応プロセスを増大させる、すなわち反応体ガスとして酸素を用いてスパッターされた金属の酸化を増大させる。

要するに、作業中には細長い逆の線状磁電管イオン源４０は、その長い方の寸法が実質的に支持体キャリヤードラム１４の高さに、及びその短い方の寸法が回転方向に平行なキャリヤーの周囲に沿って郭成される磁電管の走路４４により郭成される強くて長くて狭い反応ゾーンを提供する。実質的に単一のスパッターゾーンの外側の全容積が酸化に用いられるという先行技術の要件とは対照的に、現在の意見ではイオン源４０は幅がわずか約５乃至６インチ（１２.７乃至１５.２cm）で直径２９インチ（７３.７cm）のドラム１４の円周の小さな部分を占める（５″／πＤ＝５″／９１″＝５.５％）反応ゾーンを有するが、強い磁場が増大させるプラズマ反応のため、典型的には１回通過しただけで付着された薄いフィルムを完全に酸化する。小さなイオン源陰極寸法及び速い反応速度により独特な可能性が提供され、多数のスパッター陰極及び酸化反応陰極を使用することにより高速、高容量、高処理量の付着及び付着される塗膜の組成の選択の応用自在性が得られる。

回転しうるドラム及びじゃま板付磁電管増大スパッター及び反応陰極の組合せにより、最小量のマスキングで平面、曲面及び不規則な形状の支持体上に測定可能な厚さの精確に制御しうる光学的性能を有する金属の誘電層を高速で提供した。また、所与の層が多数の塗布により製造されているので、陰極アークの影響は非常に減少する。というのは、いかなるアークも塗膜の一部のみしか代表しないからである。更に、金属様式の作業の場合には、磁電管のアークは典型的には回数及び強度が少ない。

前述の方法は、限定するつもりはないが、珪素、タンタル、チタン、鉄又は金属様式でターゲットを作業させうる、大気中で安定な酸化物を形成するスパッター可能なその他の金属材料のような金属材料をスパッターすることを含み、新たに付

されたフィルムを酸化物に変換する反応性の雰囲気中に暴露するのに好ましくは磁電管増大スパッターを使用するイオンプロセスを確立する機械における他の場においても最高速度のスパッターを特徴とする。金属は、その後の反応プロセス中の酸化が完了するために好ましくは数原子以下の厚さで付着させる。典型的には、ドラム１４を空間的に連続するスパッター及び反応ゾーンを通過するように回転させ、スパッター付着、酸化、スパッター付着、酸化のプロセスを酸化物層が所望の厚さのSiO_2のような物質にするのに必要なだけ繰返す。従って、Ta_2O_5のような異なる層を形成する場合には同様な反復プロセスを繰返す。明らかに、種々の酸化物形成サイクル及び金属付着サイクルは、酸化物単独、酸化物及び金属、又は金属単独の複合材料形成の必要に応じて適用しうる。

前述のように、イオンガン又は平面磁電管のようなイオン源からの局所的に強いイオン化反応性プラズマは酸化反応を提供するために使用する。磁電管スパッターにより付着させた金属のフィルムの均一性は精確で、円筒状の形状が物質のスパッターの均一分布を許容する。従って、陰極の幅又は長さはいずれであってもプロセスの時間及び電力の制御が可能であり、従って従来のＤＣ磁電管反応性プロセスに伴なう制御性、計測性及び処理量の歴史的な問題を克服する。以下の実施例において示すように、この能力は従来の真空蒸発プロセスを用いて付着させるのは困難である１６分の１の可視波長の光学的な層のような分数の光学的層の精確な付着を許容する。

第８図は、真空スパッター室の両側に位置する一対の低温ポンプ１２－１２、回転ドラム１４の内側に外側に面して形成されている複数個の珪素スパッター装置２６及びタンタルスパッター陰極２７及び回転ドラム１４の外側に内側に面して位置する点々と配置されている酸化装置２８を含む交互スパッター系６０を示す。示された系は、管のような加工物の周囲を内部及び外部の両方のスパッターステーションに均一に暴露するための遊星歯車支持体取付及び駆動装置２５を含む。この装置、及び多数の珪素、タンタル及び酸素の陰極により、珪素及びタンタル層及び前記層の酸化が多数の支持体上で高速で成されうる。たとえば、SiO_2及びTa_2O_5を含む複合材料層は、上方右の酸素陰極２８と同時に珪素陰極２６を作業させ、次いで下方左の酸素陰極２８と同時に全てのタンタル陰極を作業させることにより形成しうる。

更に別の用途においては、前述の円筒状スパッター系において使用されるドラムが塗布機の能力を拡張するために実験中に支持体を動かしたり回転させたりする工具を含む。１８０°回転すると支持体の各バンクがスパッターステーション又は別のドラムに面するような平行なバンク又は面を有する支持体、又はたとえば断面が三角又はその他の多角形で遊星歯車装置により回転すると面又は周囲全体が選択されたスパッターステーションに面する多面体の支持体の使用が可能である。支持体は、選択的に支持体を作業ステーションに向いあわせるためのコンピュータ制御下の回転のためにドラムの軸線に平行な軸線のまわりに取付けられている。

前述のように、また以下の数例の実施例に示されるように、本発明は平らな支持体表面及び凸面及び凹面の双方を含む曲面の支持体表面に沿って一定の厚さの塗膜を提供しうる。更に、精確に塗膜の厚さを制御する能力は平面及び曲面の支持体表面に沿った塗膜の厚さを選択的に変化させることも含む。以下に示すように本発明の方法は非常に曲がった支持体上に速い形成速度で（現在ターゲットにおける瞬間速度は１００乃至１５０Ａ／秒）平面の支持体上で得られるものとほぼ同様な光学的性質を有する（たとえば、反射率及び透過率を特徴とする）耐久性のある光学的性能を有する酸化物の薄いフィルム及びその他の薄いフィルムを形成する。

本発明の背景に関する記述において述べたように、先行技術の光学的塗膜の技術を用いる場合には円筒のような"造形された"凸面の支持体上に耐久性のある高性能かつ均一の厚さの光学的性能を有する薄いフィルムを付着させることは困難で

あった。特に、従来の蒸発法により斜めの入射角で付着させた塗膜は軟質で充填が不十分であり、光学的性質が低い傾向がある。

第16図に模式的に示すように、そのような系において付着角度を限定するためにはマスキングを用いた。図示された先行技術の系においては、付着を小さな角度（典型的には最大30°）に限定するために源及び支持体間に円筒状の支持体18に密接して軸方向のマスク70が位置するため、大きな角度（30°<θ<90°）で付着することにより生ずる不十分な性能のフィルムは得られない。しかしながら、マスキングは付着及び処理量を減少させ、複雑な工具を必要とする。

本発明は、斜めの入射角からの付着に伴なう問題がなく、またそのような問題を回避するために支持体をマスキングしたり関連する複雑な室内工具を用いたりする必要がなく、円筒を含む凸面状の支持体上に薄いフィルムを付着させることができる。特に本発明の方法は、円筒状及びその他の凸面状の支持体上に高速度で非常に耐久性のある、均一な、光学的性能を有する薄いフィルム状塗膜を形成するという今まで達成することのむずかしかった目標を達成する。

本発明の方法は、前述の単純な軸のまわりを回転する支持体運動及び高速反応性スパッタースキーム（第1図乃至第3図）を用いることにより斜めの入射角からの付着に伴なう問題を克服する。特に、本発明の方法はマスキングを用いることなく円筒状の支持体及びその他の凸面状の支持体上に高速度で非常に耐久性のある、均一な、光学的性能を有する薄いフィルム状の塗膜を形成するという今まで達成することのむずかしかった目標を達成する。スパッタープロセスでは約5乃至20cmのターゲット及び支持体間の距離において約1乃至5mTの高圧となるので粒子間の衝突がたくさん生じ、その結果ガスの散乱度が高くなり第3図の極性の軸線16Pに沿った必要な均一性が可能となる。同時に、本発明の方法に固有である約10eVの高いスパッターされた粒子のエネルギーがいくらかガスの散乱を減少させ、ガス散乱の利点を保持しつつ良好な耐久性を提供する。

更に、この反応性の全方向スパッタープロセスと第3図に示される二重回転運動スパッタースキームを組合せると、赤道方向の軸線16Eのまわりの360°に均一な付着が可能となる。第5図の線状磁電管スパッター源（限定するわけではない）のような軸方向に細長いスパッター付着源を使用すると、第3図の円筒状のガラス管18のような細長い支持体にスパッタースキームが適合する。

三次元的に曲がった支持体を均一に塗布する能力及び360°にわたって塗布する能力は円筒状のガラス管18に関して第17図に模式的に示されている。特に第3図に示されている二重回転運動スパッタースキームを本発明の高圧高エネルギー反応性スパッター法に固有である全方向均一付着と組合せて使用すると曲がった端部を含む電球18全体の上に塗膜を形成する。

また、前述の第3図に示される独特な反応性スパッタースキームにより高速付着速度が得られる。このスキームにおいては、円筒状ガラス管18のような支持体が高速度で(1)支持体上に数層の単分子層（典型的には2乃至5Å）の塗膜を形成する高速金属スパッターゾーン26、27（第1図）、及び(2)酸化、窒化等のような選択された反応を実施し、付着したフィルムの厚さを完全に酸化物、窒化物等に変換しうる能力を有するエネルギッシュな反応性プラズマゾーン28（第1図）を交互に移動する。

要するに、本発明の方法は比較的単純な工具を用いマスクを用いることなく斜めの入射角の蒸着に伴なう問題を克服し、凸面の支持体上に非常に耐久性のある、均一な、光学的性能を有する金属酸化物及び反応した金属化合物の薄いフィルムを高速度で形成する。

本発明の方法はまた、（限定するつもりはないが）第15A及び15B図の参照番号75により示される半球MR-16ランプ反射鏡のような放物線及び半球を含む造形された凹面の支持体上に断面の厚さが制御された薄いフィルムの塗膜を形

成する能力を提供する。（本出願人らが、反射鏡75の平面ではない形状の内部支持体表面の中心、中間部及び端部における厚さがそれぞれC、M、Eで示される第15B図の命名法を用いることに注目せよ。）以下で更に詳述するように、本発明の方法はE／Cの割合を制御された厚さが均一である（E／C＝1）ようにも制御された厚さが不均一である（E／C≠1）ようにも制御しうる。

制御された厚さが均一の場合は、熱的に蒸発させた物質のガス散乱により種々の半球状及び／又は放物線状の支持体上に歴史的に薄いフィルムが形成された。この技術を工業的に応用した例には、歯科用及び外科用の鏡及び第15A図及び第15B図に示されるMR－16常温成形反射鏡が含まれる。しかしながら、前述のように、熱的蒸発ガス散乱法は典型的には ZnS/MgF_2 塗膜材料に限定される。というのは金属酸化物は加熱が困難であり、この方法を用いると屈折率が低下し、フィルムの耐久性が不十分となるからである。

本発明は、前述の先行技術のガス散乱法特有の屈折率の低下及び不十分な耐久性の問題がなく、凹面の支持体上に金属酸化物及び反応した金属化合物のような多くの金属及び金属化合物の薄いフィルムを均一に形成する。すなわち、均一の、耐久性のある光学的性能を有する薄いフィルム塗膜が凹面の支持体上に（マスキングすることなく）高速度で形成される。

更に、前述のように、本発明の方法は中心から端部まで厚さが均一に制御されたフィルムを提供しうるばかりでなく、中心から端部まで厚さが不均一に制御されたフィルムも提供しうる。以下では"望ましい不均一（desired non-uniformity）"と言う。この望ましい不均一は、フィルムの厚さの均一度が支持体上の関心のある点における入射スペクトル強度の積分値に依存するので重要である。典型的には、入射スペクトル強度の平均角度は支持体の表面上で変化し、薄いフィルムの性質は入射角の関数としてシフトするので特定のフィルムの厚さを変化させることすなわち支持体上は望ましい不均一とすることが望ましい。

いくらか違った言い方をすれば、凹面の反射鏡支持体上の光学的な塗膜を含む多くの実際的な用途においては、望ましいスペクトル／色のバランスを達成するにはフィルムの厚さを電球（フィラメント）からの光が鏡の表面に入射する角度に多層装置のスペクトル応答を調節するように半径（中心から端部への）方向にわたって精確に要求どおり製造しなければならない。反射鏡の端部及び中心において測定されたスペクトルの特徴を2つの波長の割合として断面を郭成しうる。これら2つの波長の割合はE／C比と呼ばれるフィルムの断面の価値の数字を与える。

本出願人らは、半球及び放物線のような凹面の支持体上に形成される薄いフィルムの望ましい厚さの均一性及び不均一性及びE／Cの割合が多くのパラメータの調節により成就され制御されうると結論した。主要なパラメータは以下のとおりである。

1) 全プロセス圧力、P_{tot}：E／C は P_{tot} の単調非減少関数である；

2) スパッターされた粒子の動力学的エネルギー、E_s：E／C は E_s の単調非増加関数である；

3) スパッターされた物質の質量、m_s：E／C は m_s の単調非増加関数である；

4) 作業ガスの質量、m_g：E／C は m_g の単調非減少関数である；

5) ターゲット及び支持体間の距離、d_{ts}：E／C は d_{ts} の単調非減少関数である；

6) 支持体のアスペクト比又はサジタル深さ：E／Cはこの割合の単調非増加関数である；

7) ターゲットの電力：電力が増加するとE／Cは減少する；及び

8) 作業条件の均一性。

前述の内容から、(1)系の圧力、(4)作業ガスの質量、(5)ターゲット及び支持体間の距離、又は(7)ターゲット電力が増加するとE／Cが増加する。逆に、(2)スパッターされた粒子の動力学的エネルギー、(3)スパッターされた物質の質量、又は(6)支持体のアスペクト比が増加するとE／Cが減少する。

本出願人らは、多くのM－16支持体上に望ま

しい均一性及び不均一性を成就する本発明の能力を実証した。Ｍ－１６支持体上に形成された薄いフィルムの特徴が前述のパラメータの証拠を提供した。たとえば、その他のすべてのパラメータを固定し、１８１ＡＭＵの質量を有するTaを用いると反射鏡の中心より端部の方が１５％厚い塗膜が得られる。４８ＡＭＵの質量を有するTiを用いると、反射鏡の端部の方が１０％厚い塗膜が得られる。２８ＡＭＵの質量を有するSiを用いると、反射鏡の端部の方が２０％厚い塗膜が得られる。また系全体の圧力を低下させると、反射鏡の端部におけるチタンの薄いフィルムの相対的な厚さが反射鏡の中心と比べて低下する。現在、ＭＲ－１６反射鏡についてはＥ／Ｃ比を0.７６≦Ｅ／Ｃ≦1.２０の範囲で制御して変化させうる。

フィルムの断面の厚さに及ぼす重要な変数の影響を研究し、支持体の表面上の断面を最適化するためにＥ／Ｃ比が用いられた。すなわち、本出願人らは統計的な最適化プログラム、ＸＳＴＡＴを用いてＥ／Ｃ比に及ぼすプロセスパラメータの影響の総合作用を研究した。このプログラムは、スパッター付着パラメータによる所与のフィルムの特徴に関する予言式を得るのに用いた。Ｅ／Ｃはフィルムの特徴の一として含まれた。得られた予言式は以下のとおりである。

Ｅ／Ｃ＝（0.６５５４）ＴＤ＋（0.２５）IGC
－（0.９１）ＰＷＲ＋（0.００６）
ＯＸＹ－（0.００８）ＡＲ－5.４

但し、式中、

ＴＤ＝ターゲットの距離
ＩＧＣ＝イオンガン電流
ＰＷＲ＝ターゲットの電力
ＯＸＹ＝酸素流、及び
ＡＲ＝アルゴン流

本発明のスパッター法及びたとえば第１図乃至第３図に示される単一回転系を用いると非常に高い均一度を有するように全ての前述のパラメータを制御しうる。先行技術の方法のランダム変化及び固有の不均一性においては失われている程度に断面の厚さを予言し、要求どおりに製造しうる。

以下に示す実施例１は、凹面の支持体上に制御して変化させた厚さの断面を提供するこの能力を示し、実施例２乃至６は、平面及びその他の曲面の支持体上に均一な一定の厚さの塗膜を形成する能力を示す。実施例１によれば、第１５Ａ図及び第１５Ｂ図の凹面の反射鏡のこの断面の典型的な値すなわちＥ／Ｃ比は1.０５である。このことは、中心における厚さより５％大きい端部の厚さを提供するにはフィルムの堆積の厚さを徐々に増大させなければならないことを意味する。

前述のように、本出願人らは凹面の支持体上に形成される薄いフィルムの塗膜の回転平面上の厚さを制御するのにターゲットの電力を用いることを考察した。更に一般的には、以下に示すようにこの方法は凸面及び凹面の支持体上に適用しうる。

第１８Ａ図及び第１８Ｂ図によれば、平面、凹面又は浅い凸面（凸面の曲率は関連する回転ドラム１４の曲率より小さい）である支持体２００、２０１又は２０２はそれぞれ付着源３０を通り越して旋回するとき、ターゲット及び支持体間距離は中心におけるより端部における方が小さい。その結果、及び第１９図の支持体の位置の関数としての塗膜の厚さのグラフ２０４によれば、塗膜の厚さは支持体の中心におけるより端部における方が大きい。すなわちＥ／Ｃ＞１である。第２０図によれば、ターゲットの電力２０５はこの固有の不均一性を相殺し、第２１図に示される均一な塗膜の厚さ２０６を得るために、ドラム及び支持体が付着源３０を通り越して回転するときに端部と比較して中心部に電力の入力を増大させることにより使用しうる。あるいは、制御された不均一性を得るために電力を要求どおりに使用しうる。

第２２Ａ図、第２２Ｂ図乃至第２５図に示されるように、凸面の支持体２０３、すなわちドラムの曲率より大きい曲率を有する支持体については逆の情況が存在する。特に、第２２Ａ図及び第２２Ｂ図に示されるように、そのような凸面の支持体においてはターゲット及び支持体間の距離は支持体の中心におけるより端部における方が大きい。その結果、第２３図の曲線２０７に示される

ように、端部における厚さは中心におけるそれより減少する。第２５図の所望の断面の均一性206を得るためには、支持体の端部がターゲットの前を通過するときに中心が通過する時に使用する電力に比べて増大させる。第２４図の模範的な電力曲線２０８を参照せよ。

支持体の寸法の増大に伴ない不均一性の問題が増大することに注目すべきである。本発明のように電力を制御して変化させるとすばらしいことに大きな支持体にも本発明の方法を適用することができる。支持体の寸法、ドラムの周囲及び回転速度により典型的に決定された割合においては、電力をわずか数％変化させることが必要である。たとえば９０回／分の速度で回転する円周１００インチ（２５４cm）（直径３０インチ（７６.２cm））のドラム上に取付けられた直径１０インチ（25.4cm）の平坦な支持体は約６０乃至１００Hzの電力の変化が必要である。その結果、第５図の磁電管ターゲット３０に使用するような標準的な工業用電力供給源は周波数応答を増大させるか又は中間装置を挿入することにより本発明の電力制御法にも適合しうる。制御可能な吸収剤を電力供給源とターゲットの間に取付けることが可能である。

要するに、本発明は半球状及び／又は放物線状の支持体上に望ましい均一性又は不均一性の金属酸化物及びその他の塗膜物質を付着させることの問題点を解決する。本出願人らの知るかぎりでは、本発明の方法は平坦な支持体上に形成される金属酸化物の薄いフィルムが有する高温耐久性及び呼称屈折率を保持しつつ曲面の支持体上に金属酸化物をうまく付着させた唯一の方法である。

特定例を考察する前に、回転磁電管スパッター装置を操作する本発明の好ましい方法に用いられる連続工程を復習することが有用である。以下に記載する実施例は第１図乃至第３図に示される単一及び二重回転装置を用いて得られるので、操作方法の記載はこの装置及び４つの（又はそれ以上の）金属スパッター及び酸化／反応ステーションを用いるこの装置の改良実施例に合わせる。

最初に、反射鏡又は管又はその他の支持体をドラムの周囲上に取付ける。次いで真空密閉／室をたとえば１×１０$^{-6}$トルのバックグラウンド圧力に排気し、選択された速度でドラムの回転を開始する。

次に、選択された連続塗布に用いられる金属スパッター陰極を、入口マニホールド３７からスパッターガス（代表的にはアルゴン）を流し入れ、関連する電力供給源３３から陰極３１へ電力を供給することにより発生させる。付着／（付着及び酸化）塗布サイクルを開始する前は、陰極シャッターは付着しないように閉じておく。

スパッター陰極の操作を開始するや否やイオン源又はイオン源４０の操作を開始する。前述のように、イオン源４０の操作はスパッター陰極３０の操作に関連するプラズマを用いるので、前述のスパッター陰極の操作を必要とする。酸化剤の様式で操作するスパッター陰極３０のようなある種のその他のイオン源は操作に関して別のプラズマには依存しないが、スパッター陰極の操作が安定化するまでこれらの装置を開始させないことが好ましい。イオン源の操作は、酸素又はその他の望ましい反応体ガス又はそれらの混合物を入口マニホールド５７から流し入れ、電力供給源５４から電力を供給することにより開始される。

安定した操作条件、すなわち安定な選択された電力、ガス流及び圧力に確立されたスパッター陰極及びイオン源陰極を用い、選択された付着及び酸化速度を供給する特定の回転速度で操作するドラムを用いると、選択的にシャッターを開くことにより望ましい付着及び酸化の連続作業が成される。たとえば、金属１陰極、イオン源酸化剤、金属２陰極及びイオン源酸化剤の順でドラム１４の周囲のまわりに４つのスパッター及び酸化ステーションが位置すると仮定すると、連続してシャッターを開くことにより以下の塗膜が得られる。

1. 金属１付着及び酸化；金属２付着及び酸化－金属１酸化物の上に金属２酸化物（すなわち、金属１スパッター陰極のシャッター及び関連する酸化剤シャッターを一緒に開き、次いで金属２スパッター陰極シャッター及び関連する酸化

剤シャッターを一緒に開く）；

2. 金属1；金属2及び酸化－金属1の上に金属2酸化物；

3. 金属1及び酸化；金属2－金属1酸化物の上に金属2；

4. 金属2；金属1及び酸化－金属2の上に金属1酸化物；

5. 金属2及び酸化；金属1－金属2酸化物の上に金属1；

6. 金属1及び金属2同時（すなわち、金属1陰極及び金属2陰極のシャッターを同時に開く）－金属1及び金属2の混合物の層；及び

7. 金属1及び金属2及び酸化（金属1、金属2及び酸化剤のシャッターを一緒に開く）－金属1及び金属2の酸化された混合物。

明らかに、複数の陰極を用いると実質的に無限の組合せの種々の物質の多層塗膜が形成されうる。

二種類以上の金属及び／又はその他の物質の混合物の形成中にはスパッターのシャッターを開いたまま保持し、電力、圧力、陰極の相対的な開口寸法及び／又は相対数を調節することにより一方の金属のもう一方又はその他の金属に対する割合を変化させることが好ましいということに注目すべきである。

また、一般的には、化合物又は分離した物質の混合物のいずれかの特定の層の厚さは、関連するスパッター陰極のシャッターを開いている時間の長さにより決定する。

前述の記載及び以下の実施例に基いて、当業者は実質的に無限の種々の組成物、化合物、合金及び単層及び多層の金属とその他の物質及びそれらの酸化物、窒化物、炭化物等の混合物の組合せを誘導しうるであろう。

たとえば、複合材料及び合金のフィルムを形成する可能性は、支持体の平面に垂直な方向に組成が連続して変化するフィルム、従って光学的性質が連続して変化するフィルムに拡張される。組成の分布は、一種以上のスパッター源に供給される電力を連続的又は周期的に変化させることにより、又は一種以上のスパッター源の開口又はシャッターの開放を連続的に変化させることにより得られる。三種類の重要な装置に分類することが可能である。

支持体における支持体物質の屈折率から外側の界面における最低の実際的な値まで屈折率の変化する単一のフィルムを含む透明な反射防止塗膜が製造されうる。そのような装置は、典型的には非常に幅広いバンド幅、一般的には二オクターブ以上にわたって有効な反射防止塗膜を製造するのに用いられる。

１００％のある種の金属成分から１００％の外側界面におけるある種の透明な物質までフィルムの組成を変化させることにより、典型的には金属表面に一般的及び選択的吸収表面を提供するのに用いられる不透明な反射防止塗膜が製造されうる。

断面が連続的に周期的に変化する透明なフィルムが形成されうる。屈折率の分布は、固定した周波数の単純な分布か又は一層複雑な周波数の変化した分布である。そのような構造の典型的な用途は、高い透過率の領域により一種以上の狭い反射バンドが分けられた非常に狭いバンドの反射鏡としての用途である。レーザ光が透明な波長領域の目又は光学系センサーに入射するのを保護するためにそのような装置を典型的に用いる。

実　施　例

以下の実施例は、種々の支持体、すなわち、種々の物質から形成された曲面の支持体を含む支持体上に大量の（高処理量の）多層の光学的性能を有するフィルムを付着させる本発明の能力を説明する。以下の実施例に記載されるフィルムは全て第１図乃至第３図に示された装置、特に二重回転遊星歯車装置２５（管状又は円筒状の支持体に対して）及び単一回転の取付位置１５（サングラスレンズ及びランプ反射鏡のような支持体に対して）を含むドラム１４を用いて形成された。系は、４８回／分の速度で回転する直径２９インチ（７３．７㎝）のドラム、じゃま板間に５インチ（１２．７㎝）幅の開口、及び５インチ（１２．７㎝）

個のターゲットを用いた。種々の物質のスパッター付着には線状磁電管陰極３０を用い、付着した物質の酸化には線状磁電管イオン源４０を用いた。

実施例は、記載された生成物が大量に必要であるがいずれの種類の生成物であっても高度にばらつきのないことが必要であるということが特徴であり、生成物の機能を決定する多層系の光学的及び機械的性質は生成物の表面全体にわたって非常に均一でなければならない。

実施例としてのこれらの生成物は、本発明及び前述の先行技術間の本質的な違いをきわだたせるに値する。

スパッター陰極３０を用いると、本発明の技術は付着及び反応用の別々の非隣接ゾーンを用いる。ゾーン間の全圧力はアーク放電及びその後のフィルムの厚さの制御の損失を最小化する程度に低い。

ドラムの周囲の付着ゾーン及び反応ゾーンは長くて狭く、円筒状の作業表面の周囲のまわりの複数のステーションの据えつけを許容する。このことは同一プロセスのサイクル中に一種類を越える物質を付着させなければならない場合には必要不可欠であり、このことは記載した実施例のすべてにおける要件である。

多くのステーションを許容する上に、長くて狭い規則的な形状の付着及び反応ゾーンは多くの個々の支持体及び大きな支持体面積の使用を許容し、その結果処理量は大きくなる。というのは、多くの反応ゾーン、並びに付着ゾーンが回転する支持体キャリヤーの周囲のまわりに位置し、作業表面のまわりに位置する全ての支持体が同一物質の束及びプラズマ条件に暴露されるからである。このことは種々の支持体上のフィルムの厚さを非常に高度に制御することを確実にし、このことが生成物における一致性において必要不可欠である。

付着ゾーン及び支持体キャリヤー間にびったりしたじゃま板が不用なので、このびったりしたじゃま板が実用向ではないような曲率の支持体の塗膜を許容する。たとえば、レンズ及び管の塗膜を許容する。

1.曲面のガラス製"常温成形"鏡（Ｍ１６＆Ｍ１３.２５）

第１表のプロセスを用い、第１５Ａ図のガラス製ランプ反射鏡支持体７５の凹面の内部表面７６上に二酸化チタンと二酸化珪素の層を交互に含む反射多層酸化物塗膜を形成するのに、第１図乃至第３図に示される系を単一回転様式で用いた。第１図の支持体の位置１５Ｂを参照せよ。高付着速度で精確に制御された均一性の二種類の物質で深皿反射鏡表面７６を効果的に塗布した。塗膜は２１層を含んだ。

支持体｜(Ｈ／２ Ｌ Ｈ／２)^{5}(Ｈ／２ Ｌ Ｈ／２)^{5}｜周囲

627nm　459nm

但し、式中Ｌは二酸化珪素であり、Ｈは二酸化チタンであり、２つの堆積（Ｈ／２ Ｌ Ｈ／２）^{5}はそれぞれ６２７nm及び４５９nmのＱＷＯＴ（四分の一波長の光学的厚さ）において中心に集まった。前述の工業上標準的な表示法である各（Ｈ／２ Ｌ Ｈ／２）^{5}は、二酸化チタンの二分の一のＱＷＯＴ層（Ｈ／２）；二酸化珪素のＱＷＯＴ層（Ｌ）；及び二酸化チタンの二分の一のＱＷＯＴ層（Ｈ／２）を順序正しく含む層のシークエンスの５回繰返しを意味する。第９図によれば、それぞれフィルムの中心、中間部、及び端部における波長の関数としての％透過率曲線の曲線８０、８１及び８２で示されるように、塗膜は1.05の望ましいＥ／Ｃ比を有し、電球の光源の色を変えることなく可視エネルギーを反射する一方、赤外光エネルギー、すなわち約７００nmより大きい波長の光を透過するというスペクトル性能の設計目的を成就した。

第１表

支持体：	凹面のガラス
回転運動：	単一
物質１：	TiO_2を形成するチタン
物質２：	SiO_2を形成する珪素
陰極速度、物質１（ＣＲ１）：	１１０Ａ／秒
陰極速度、物質２（ＣＲ２）：	９０Ａ／秒
物質１ガス：	アルゴン400 sccm

物質2ガス：	アルゴン400 sccm
物質1電力：	6 KW
物質2電力：	5 KW
アルゴンスパッター圧力：	2.0 μ
物質1に関するイオン源作業：	4アンペア；125 sccm O_2
物質2に関するイオン源作業：	2アンペア；100 sccm O_2
後作業の焼付け（塗布完了後）：	空気中550℃1時間

2.ガラス製眼鏡レンズ

第2表のプロセスパラメータを用い、凸面のガラスレンズ上に二酸化チタンと二酸化珪素の層を交互に含む26層の光学的性能を有する塗膜を形成するのに、前述の第1図乃至第3図に示される装置をこの場合もまた単一回転様式で用いた。第10図のR反射率曲線83及びT透過率曲線84により示されるように、塗膜は、目に損傷を与える赤外線を通さないために赤外付近に拒絶バンドを提供すると共に紫外付近にも拒絶バンドを提供し、MIL-C-675による標準イレーザー摩擦、耐摩耗性試験により特徴づけられる非常に高いフィルム耐久性を提供するというスペクトル性能の設計目的を成就した。フィルムの目を保護する特徴の他に、実質的に可視光の透過に影響を及ぼすことなく種々の化粧用の色を成就するために塗膜の設計（層の厚さ）により約400乃至700 nmの範囲にわたって選択的に可視光を透過吸収した。この設計は、厳重な色の再現性の要件を成就するために成分層の光学的厚さを厳重に制御する必要がある。本発明を用いて製造した製品は、先行技術の方法により製造された製品より2倍以上均一である。

第2表

支持体：	ガラス製サングラスレンズ
回転運動：	単一
物質1：	Ta_2O_5 を形成するタンタル
物質2：	SiO_2を形成する珪素
C. R. 1：	70Å／秒
C. R. 2：	90Å／秒
物質1ガス：	アルゴン400 sccm
物質2ガス：	アルゴン400 sccm
物質1電力：	6 KW
物質2電力：	5 KW
アルゴンスパッター圧力：	2.5 μ
物質1に関するイオン源作業：	4アンペア；199 sccm O_2
物質2に関するイオン源作業：	2アンペア；99 sccm O_2
後作業の焼付け：	空気中450℃1時間

3.プラスチック製眼鏡レンズ

目に損傷を与える赤外線を通さないために赤外付近に拒絶バンドを有すると共に紫外付近にも拒絶バンドを有する実施例2に記載されているフィルムと同一の26層青色フィルターフィルムを付着させるために第3表のプロセスを用い第1図乃至第3図に示される装置を単一回転様式で用いた。しかしながら、この場合の支持体はガラス製レンズではなくてプラスチック製のサングラスレンズであった。第11図によれば、R反射率曲線86及びT透過率曲線87により示されるように、薄いフィルムの塗膜は実施例2において考察されている光学上の設計目的を成就すると共に、プロセス温度が非常に低い（約55℃）ためにプラスチックを融解させたり軟化させたりすることなくプラスチック上に付着させる目的も成就した。この能力は、プラスチックの支持体上に多層の耐久性がある光学的に透明な塗膜を形成することが伝統的に困難な作業であった全ての公知の先行技術の真空塗布プロセスとは異なる。これらの薄いフィルム塗膜はまた湿潤暴露（MIL-M-13508)及びスナップテープ接着試験（MIL-C-675)に合格した。

第3表

支持体：	プラスチック製サングラスレンズ
回転運動：	単一
物質1：	Ta_2O_5 を形成するタンタル
物質2：	SiO_2を形成する珪素
C. R. 1：	70Å／秒
C. R. 2：	90Å／秒
物質1ガス：	アルゴン400 sccm

物質2ガス：	アルゴン400 sccm
物質1電力：	3 KW
物質2電力：	5 KW
アルゴンスパッター圧力：	2.5 μ
物質1に関するイオン源作業：	4アンペア；199 sccm O_2
物質2に関するイオン源作業：	2アンペア；99 sccm O_2
後作業の焼付け：	無

4.プラスチック用反射防止塗膜

約55℃のプロセス温度を用い平面及び凸面のプラスチック製支持体上に五酸化タンタル及び二酸化珪素の層を交互に含む四層の光学的フィルムを形成するのに、第4表に示されるプロセスに従って第1図乃至第3図に示される装置を単一回転様式で用いた。フィルムは四層を含んだ。

支持体｜（HLHL）｜周囲

但し、式中のLは二酸化珪素であり、Hは五酸化タンタルであって、QWOT HLHLはそれぞれ117nm、172nm、1096nm及び520nmにおいて中心に集まった。第12図の反射率曲線88によれば、フィルムは可視波長スペクトルにおいて反射率が非常に低く、プラスチックを融解又は軟化させることなく再現性よく非常に薄い（1000nmの厚さ）層を付着させるという設計目的を満足させた。

第4表

支持体：	ポリカーボネート及びアクリル系樹脂
回転運動：	単一
物質1：	Ta_2O_5 を形成するタンタル
物質2：	SiO_2を形成する珪素
C．R．1：	70Å／秒
C．R．2：	90Å／秒
物質1ガス：	アルゴン400 sccm
物質2ガス：	アルゴン400 sccm
物質1電力：	3 KW
物質2電力：	5 KW
アルゴンスパッター圧力：	2.5 μ
物質1に関するイオン源作業：	4アンペア；199 sccm O_2
物質2に関するイオン源作業：	4アンペア；99 sccm O_2
後作業の焼付け：	無

5.青色のヘッドランプフィルター塗膜

二重回転様式及び第5表のプロセスを用い、ハロゲンヘッドランプ電球の石英外被上に14層のフィルムを付着させるのにも第1図乃至第3図に示される装置を用いた。フィルムは3種の物質を含み、複数の物質の精確な色合せが必要であり、かつ成分の薄い四分の一波層の精確な制御が必要である。その結果、フィルムの設計は施行が困難なものである。特定のフィルムの設計は以下のとおりであった。

支持体｜Fe_2O_3(H)(LH)^5｜周囲

但し、式中のLは二酸化珪素であり、Hは五酸化タンタルであって、QWOT Fe_2O_3、H及び（LH）はそれぞれ14nm、10nm及び430nmにおいて中心に集まった。フィルムは石英の外被上にFe_2O_3(H)(LH)^5 の多層青色フィルターを再現性よく付着させる能力を示した。これらのフィルムのスペクトル性能は第13図に示されている。Fe_2O_3 吸収剤層を用いる場合には曲線91が%透過率を示す。曲線92はFe_2O_3 を用いない場合の性能を示す。第13図は、多層青色フィルター及びFe_2O_3 選択的吸収剤の組合せが約500乃至600nmの範囲にわたって黄色の光を透過し、約450nmにおける青色光の透過を阻止し、かつ高い反射角の特徴的な青色コロナ及びガラス外被の透過を除去することを示す。

第5表

支持体：	ハロゲンランプ外被
回転運動：	二重（遊星）
物質1：	Ta_2O_5 を形成するタンタル
物質2：	SiO_2を形成する珪素
C．R．1：	150Å／秒
C．R．2：	100Å／秒
物質1ガス：	アルゴン400 sccm
物質2ガス：	アルゴン400 sccm
物質1電力：	6 KW
物質2電力：	5 KW

アルゴンスパッター圧力： 2.5μ

物質1に関するイオン源作業： 1アンペア；200 sccm O_2

物質2に関するイオン源作業： 1アンペア；100 sccm O_2

後作業の焼付け： 空気中600℃ 1時間

6.薄い高温（hot）成形鏡塗膜

赤外（IR）輻射エネルギー加熱ランプに使用される管状石英ランプの外被上に15層のフィルムを形成するのに、第1図乃至第3図に示される装置を二重回転様式で作業させた。塗膜は、内部のタングステンハロゲンフィラメントより発する赤外エネルギーを反射しつつ可視エネルギーを透過するように設計されているので、"薄い高温成形鏡（thin hot mirror）"と呼ばれる。赤外エネルギーはランプのフィラメント上に幾何学的に入射するので塗膜はランプ電力の低下の原因となる。エネルギーはフィラメントを加熱するのに使用されるので、ランプをつけるのに必要な電力量は減少する。特定フィルムの設計は以下のとおりである。

支持体｜（L／2 H L／2）^{5}｜周囲

＝900nm

但し、式中のLは二酸化珪素であり、Hは五酸化タンタルであって、QWOTは900nmにおいて中心に集まった。これらのフィルムのスペクトル性能は第14図に示されている。曲線93は%透過率を波長の関数として表わし、ホットミラーフィルム又は塗膜が約400乃至750nmの範囲で可視光を透過し、約750乃至1100nmの範囲でIRエネルギーをフィラメントの方に反射することを示す。

第6表

支持体：	10mm石英管
回転運動：	二重（遊星）
物質1：	Ta_2O_5を形成するタンタル
物質2：	SiO_2を形成する珪素
C．R．1：	150Å／秒
C．R．2：	100Å／秒
物質1ガス：	アルゴン400 sccm
物質2ガス：	アルゴン400 sccm
物質1電力：	6KW
物質2電力：	5KW
アルゴンスパッター圧力：	2.5μ
物質1に関するイオン源作業：	2アンペア；199 sccm O_2
物質2に関するイオン源作業：	2アンペア；99 sccm O_2
後作業の焼付け：	空気中600℃ 1時間

前述の好ましい本発明の実施例及びそれらに代わる実施例より、当業者は本明細書に開示されている内容に基づき特許請求の範囲内で本発明を容易に改良したり拡張したりしうることは認められるであろう。

4.図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、それぞれ、本発明の原理を具体化する単一回転円筒状ドラム磁電管増大真空スパッター系の簡単化模式的透視図及び横断面図であり、第3図は本発明の原理を具体化する磁電管増大真空スパッター系の二重回転円筒状ドラム実施例の簡単化模式的透視図であり、第4図及び第5図は、それぞれ、本発明の磁電管増大真空スパッター系に有用なDC線状磁電管スパッター装置の一型式の簡単化模式的、部分的に切り取った透視図及び横断面図であり、第6図及び第7図は、それぞれ、本発明の磁電管増大真空スパッター系に有用な線状磁電管イオン源の一実施例の分解組立透視図及び一部模式的な端面図であり、第8図は本発明の系の別の回転円筒状ドラムの実施例の簡単化模式的水平断面図であり、第9図乃至第14図は(a)曲面のガラス製の鏡（第9図）、ガラス製の眼鏡レンズ（第10図）、プラスチック製の眼鏡レンズ（第11図）上に付着させた光学的性能を有するフィルム、及び(b)プラスチック上の反射防止塗膜（第12図）、黄色のヘッドランプフィルター塗膜（第13図）、及び赤外輻射エネルギー加熱ランプ上の鏡塗膜（第14図）に関する透過率及び反射率曲線の一方又は双方を示し、第15A図及び第15B図は、それぞれ、第9図に示される透過特性を有する反射多層酸化物塗膜が本発明を用いて形成される深皿ガラス製ランプ

反射鏡の模式化透視図及び縦断面図であり、第１６図は斜めの入射角の付着を妨げるために凸面の支持体をマスキングする先行技術のマーチン／ランコート（Martin／Rancourt）技術を模式的に表わし、第１７図は第３図の二重回転スキームを用いて円筒状ガラス製電球上に薄いフィルムを付着させる方法を模式的に示し、第１８Ａ図及び第１８Ｂ図は、それぞれ、平面、凹面又は浅い凸面の支持体の中心部及び端部のターゲット及び支持体間距離を模式的に示し、第１９図は第１８Ａ図及び第１８Ｂ図の凹面の支持体に関連する断面の厚さを示し、第２０図は第２１図に示された均一の厚さ、又は平面、凹面、又は浅い凸面の支持体用に選択した断面の厚さを得るのに用いられる支持体の位置の関数としてのターゲットの電力のグラフを示し、第２１図は支持体の各位置における断面の厚さを示すグラフを示し、第２２Ａ図及び第２２Ｂ図は、それぞれ、凸面の支持体の中心部及び端部のターゲット及び支持体間の距離を模式的に示し、第２３図は第２２Ａ図及び第２２Ｂ図の凸面の支持体に関連する断面の厚さを模式的に示し、かつ第２４図は第２５図の均一な断面の厚さ、又は凸面の支持体用選択した断面の厚さをえるのに用いられる支持体の位置の関数としてのターゲットの電力のグラフを示し、第２５図は支持体の各位置における断面の厚さを示すグラフを示す。

図面の浄書(内容に変更なし)

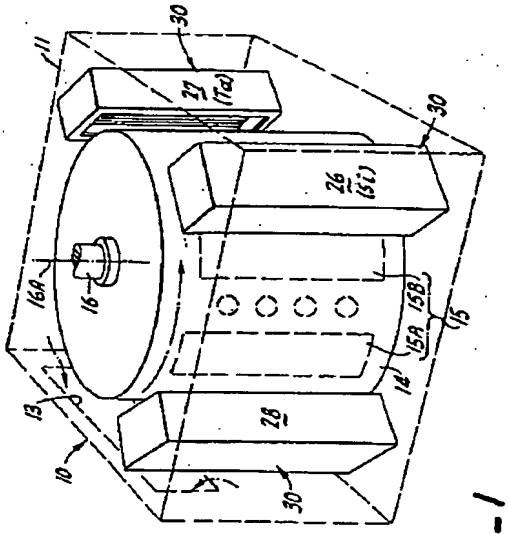

FIG-1

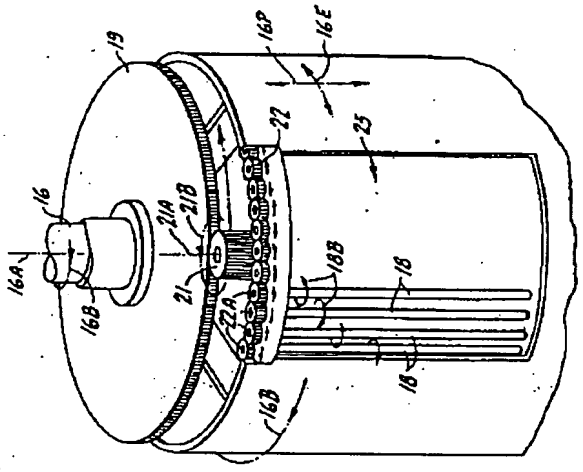

FIG-3

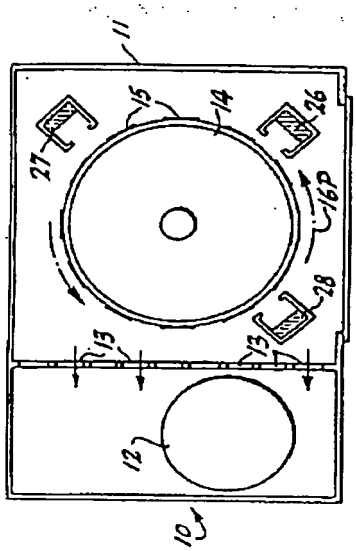

FIG-2

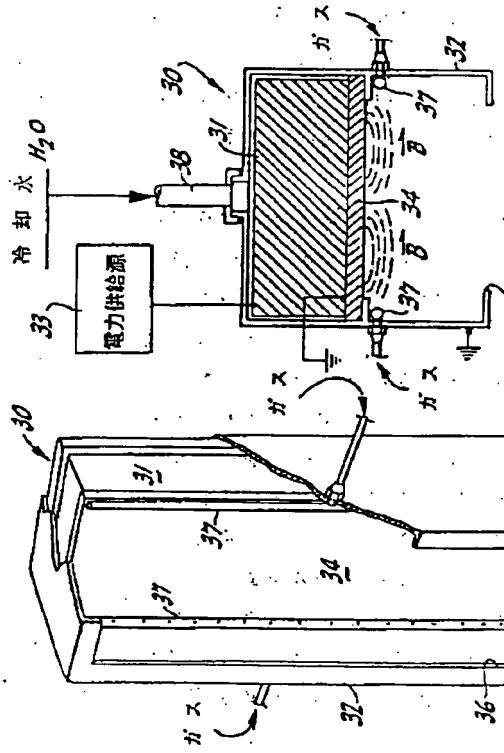

FIG-5

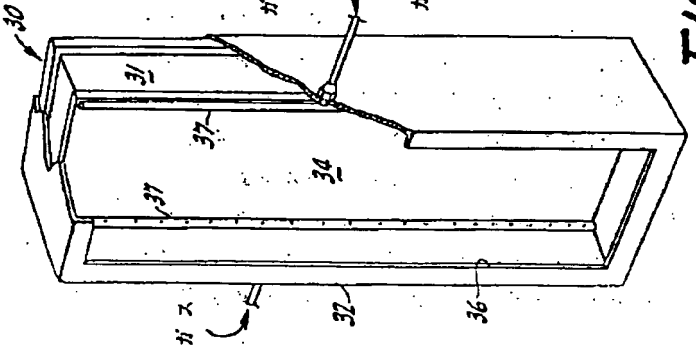

FIG-4

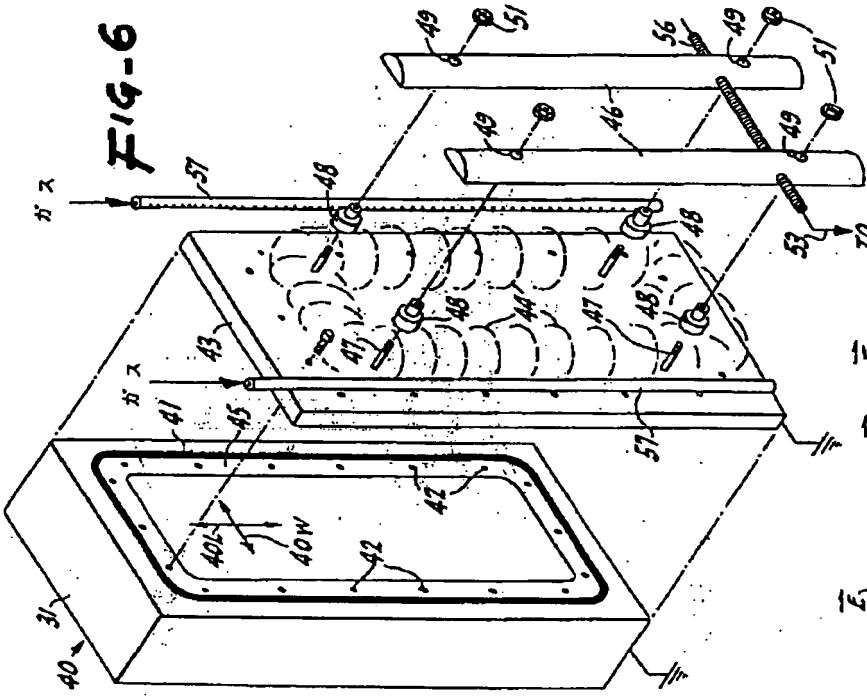

FIG-6

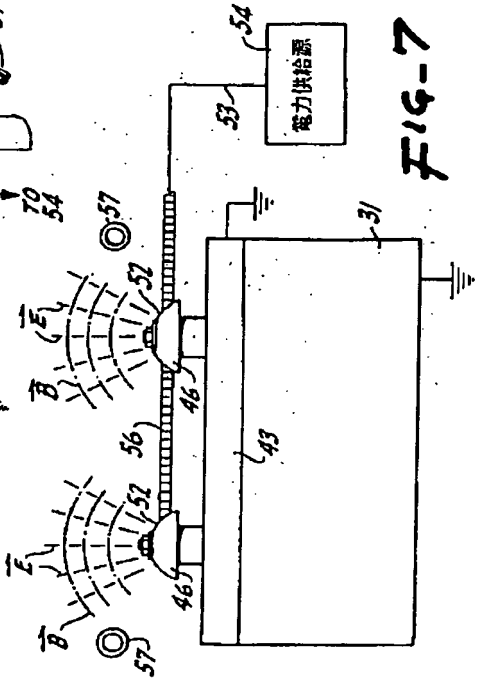

FIG-7

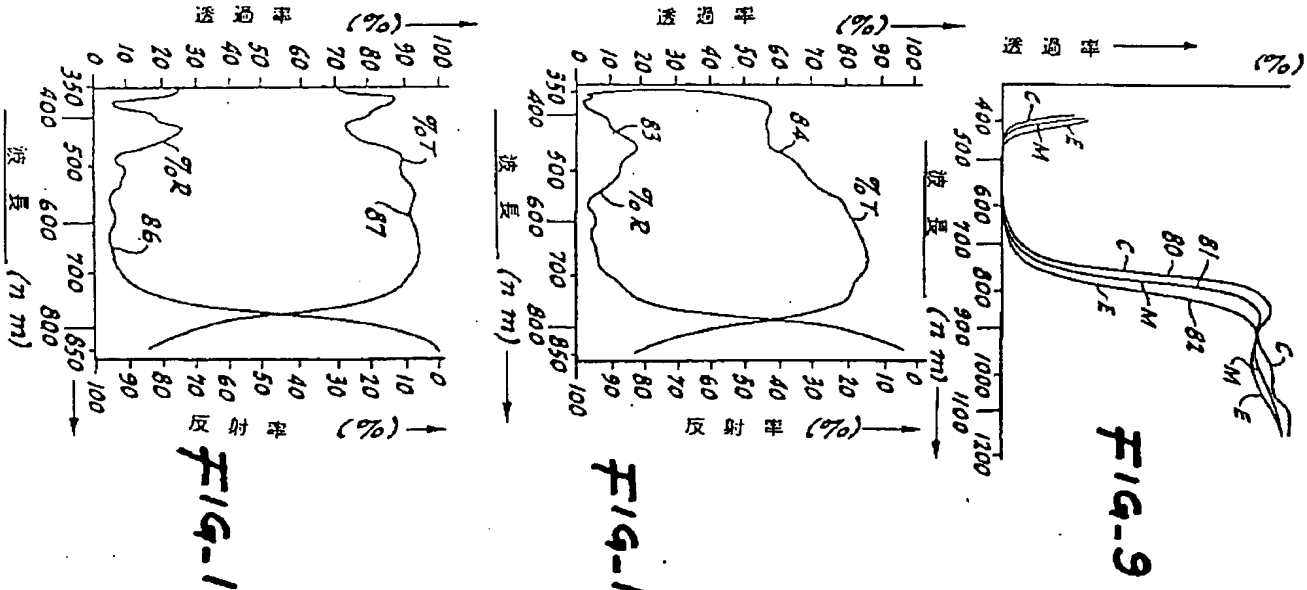

FIG-9

FIG-10

FIG-11

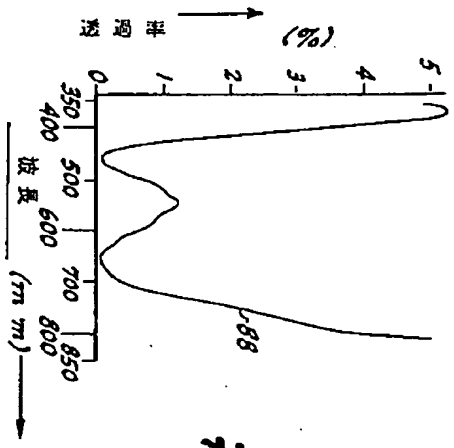

FIG-12

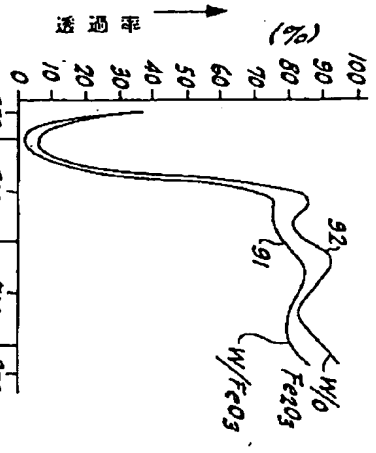

FIG-13

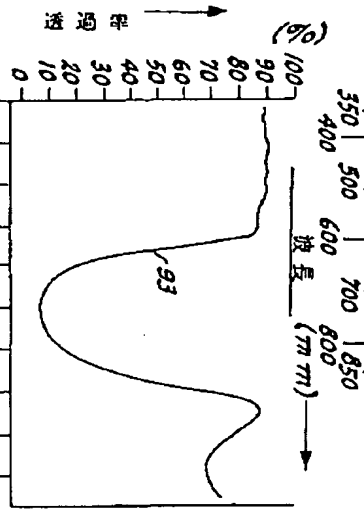

FIG-14

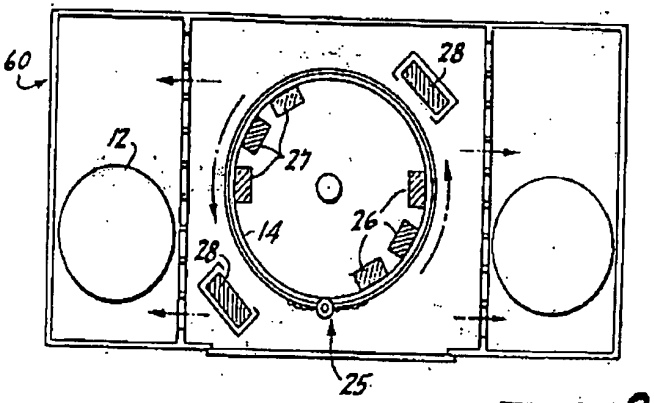

FIG-8

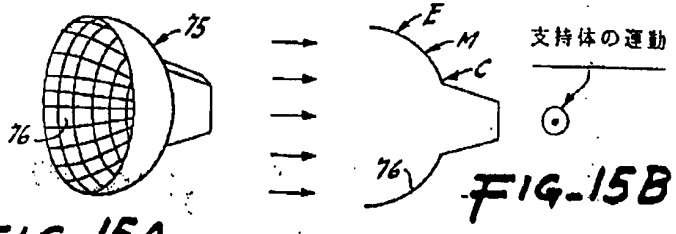

FIG-15A

FIG-15B

スパッター束の方向

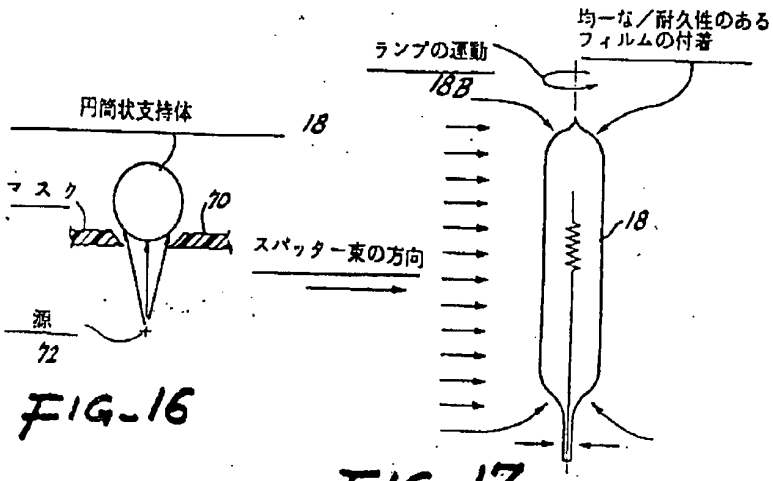

FIG-16

FIG-17

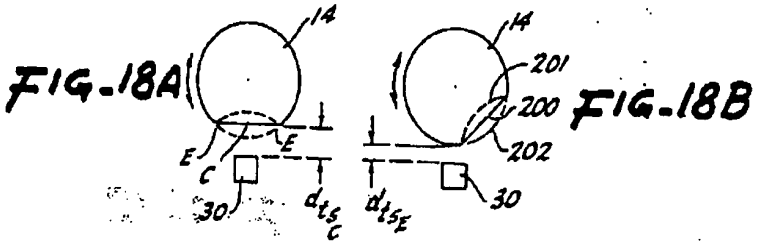

FIG-18A

FIG-18B

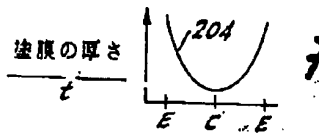

FIG-19

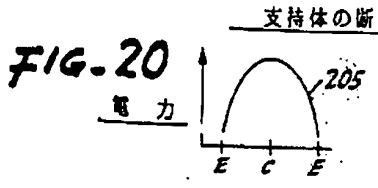

FIG-20

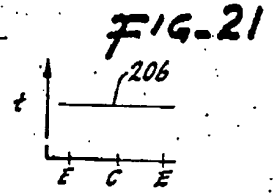

FIG-21

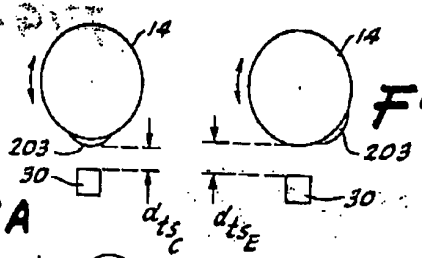

FIG-22A

FIG-22B

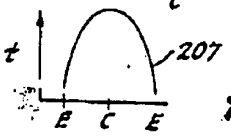

FIG-23

FIG-24

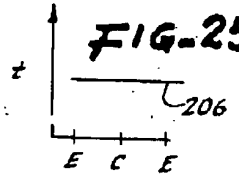

FIG-25

第1頁の続き

⑤1Int.Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号
G 02 B 1/10	Z	8106−2H

⑦2発明者	ジエイムズ ダブリュー シーザー	アメリカ合衆国 カリフオルニア州 95404 サンタ ローザ ホリー オーク ウエイ 3500
⑦2発明者	リチヤード イアン シドン	アメリカ合衆国 カリフオルニア州 95404 サンタ ローザ カミングス ドライヴ 2245
⑦2発明者	マイケル エイ スコーピー	アメリカ合衆国 カリフオルニア州 95407 サンタ ローザ ストーニー ポイント ロード 150
⑦2発明者	バリー ダブリュー マンリー	アメリカ合衆国 コロラド州 80301 ボールダー アーバル ストリート 3974

手続補正書(方式) 3.4.26

平成 [redacted] 月 日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示 平成2年特許願第190360号

2. 発明の名称 平面及び非平面の支持体上に光学的な性能を有する薄いフィルムを付着させる方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 オプチカル コーティング ラボラトリー インコーポレーテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 電話(代)211-8741

氏名 (5995) 弁理士 中村 [印]

5. 補正命令の日付 平成2年10月30日

6. 補正の対象 願書の特許出願人の欄
代理権を証明する書面
明細書の図面の簡単な説明の欄
明細書 図面

7. 補正の内容 別紙のとおり

1. 願書に最初に添付した図面の浄書(内容に変更なし)・別紙のとおり
2. 願書に最初に添付した明細書の浄書(内容に変更なし)・別紙のとおり

尚、御指令により明細書の図面の簡単な説明の欄の第21図及び第25図の説明を正確に致しました。